

DERWENT-ACC-NO: 1998-064076

DERWENT-WEEK: 199807

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Procedure for making solid electrolyte as thin layer on porous electrode for fuel-cell - has suspension of electrode particles poured over electrode which is then dried and resulting thin layer (1-20 microns thick) is sintered

INVENTOR: BLASS, G; BUCHKREMER, H ; FOERTHMANN, R

PATENT-ASSIGNEE: FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [KERJ]

PRIORITY-DATA: 1996DE-1026342 (July 1, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 19626342 A1	January 8, 1998	N/A
004 H01M 004/88		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 19626342A1	N/A	1996DE-1026342
July 1, 1996		

INT-CL (IPC): H01M004/88

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19626342A

BASIC-ABSTRACT:

A procedure for making a thin electrolytic layer on a porous electrode includes the of pouring a suspension with electrode particles as the solid component over the electrode. Then the electrode is dried. The diameter of the particles is then chosen so that the layer arising after sintering on the

electrode has a medium pore size which is smaller by a factor of at least two than the medium pore size of the electrode.

A further identical suspension is poured over the electrode, followed by drying and further sintering. The layer thickness is between one and twenty microns, preferably five microns.

ADVANTAGE - Improved gas-tightness of the electrolyte layer and improved properties of the electrode/electrolyte combination.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PROCEDURE SOLID ELECTROLYTIC THIN LAYER POROUS ELECTRODE
FUEL CELL

THIN LAYER SUSPENSION ELECTRODE PARTICLE POUR ELECTRODE DRY RESULT
 MICRON THICK SINTER

DERWENT-CLASS: X16

EPI-CODES: X16-C01; X16-E06A; X16-J01;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-050316



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 26 342 A 1

⑮ Int. Cl. 6:
H 01 M 4/88



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Aktenzeichen: 196 26 342.5
⑯ Anmeldetag: 1. 7. 96
⑯ Offenlegungstag: 8. 1. 98

DE 196 26 342 A 1

⑯ Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑯ Erfinder:

Blaß, Günter, 52249 Eschweiler, DE; Buchkremer,
Hans-Peter, Dr., 52525 Heinsberg, DE; Förthmann,
Rüdiger, Dr., 52159 Roetgen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE	1 96 09 418 A1
US	51 14 803
EP	05 10 820 A2
EP	04 66 418 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Elektrodenzwischenschicht bei Brennstoffzellen

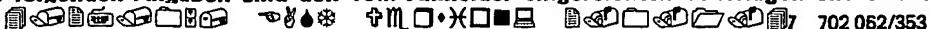
⑯ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit für Brennstoffzellen mit einer porösen Elektrode sowie auf eine verfahrensgemäß hergestellte Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, welches die Herstellung einer Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit mit verbesserter Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht sowie mit höherer Stromdichte ermöglicht.

Verfahrensgemäß wird eine Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrodenmaterial bestehen, auf die Elektrode aufgegossen und getrocknet. Der Durchmesser der Feststoffanteile in der Suspension ist dabei so gewählt worden, daß die nach Sinterung auf der Elektrode entstandene Schicht eine mittlere Porengröße aufweist, die um mindestens einen Faktor zwei kleiner ist als die mittlere Porengröße bei der Elektrode. Es wird dann eine weitere Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrolytmaterial bestehen, auf die Elektrode gegossen. Anschließend wird getrocknet und gesintert.

Es ist so eine Elektrode/Elektrolyteinheit hergestellt worden, die aufgrund einer Elektrodenzwischenschicht mit verringelter Porengröße über die gewünschten Eigenschaften verfügt.

DE 196 26 342 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen



Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit für Brennstoffzellen mit einer porösen Elektrode sowie auf eine verfahrensgemäß hergestellte Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit.

Aus DE 44 37 105 sowie aus DE 195 20 458 ist bekannt, eine poröse Elektrode mit einer darauf befindlichen dünnen Elektrolytschicht von ca. 20 µm Dicke mittels Elektrophorese herzustellen. Die Herstellung einer dünnen Elektrolytschicht auf einem porösen Substrat (Elektrode) ist ferner in der deutschen Patentanmeldung mit dem amt. Aktenzeichen 196 09 418.6 beschrieben worden.

Die bekannten Elektroden weisen eine Porosität mit durchgehenden Poren auf, um in einer Brennstoffzelle einen schnellen Gasaustausch sicherzustellen. Ferner werden durch die Poren hindurch das Produktwasser sowie die Produktgase abgeleitet.

Die bekannten Anoden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden regelmäßig aus einem Keramik/Metall-Verbund hergestellt. Eine typische Porengröße liegt bei ca. 2–5 µm.

In einer Brennstoffzelle muß die Elektrolytschicht gasdicht sein. Ferner sollen sich große Stromdichten erzielen lassen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, welches die Herstellung einer Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit mit verbesserter Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht sowie mit höherer Stromdichte verglichen mit dem genannten Stand der Technik ermöglicht. Ferner ist Aufgabe der Erfindung die Schaffung einer Elektrode/Elektrolyteinheit mit derart verbesserten Eigenschaften.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Haupt- sowie durch eine Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit mit den Merkmalen des Nebenan- spruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den rückbezogenen Ansprüchen.

Verfahrensgemäß wird eine Elektrodenzwischenschicht hergestellt, indem eine Suspension auf die zu beschichtende Elektrodenoberfläche gegossen wird. Die Elektrode übernimmt bei diesem Vorgang die Funktion eines Substrates und weist insbesondere die hierfür erforderliche mechanische Festigkeit auf.

Die Suspension enthält Feststoffe, die aus einem – insbesondere für Hochtemperatur-Brennstoffzellen geeigneten – Elektrodenmaterial (bei einer Anode aus Anodenmaterial, bei einer Kathode aus Kathodenmaterial) bestehen. Die Größe der Feststoffe ist so gewählt, daß die verfahrensgemäß hergestellte Schicht im Endzustand Poren mit einer mittleren Porengröße aufweist, die um mindestens einen Faktor zwei, vorzugsweise um mindestens einen Faktor fünf kleiner ist als die mittlere Porengröße bei der Elektrode. Die Menge der Feststoffe in der ersten Suspension ist vorzugsweise so gewählt, daß die verfahrensgemäß hergestellte Schicht im Endzustand 1 bis 50 µm dick ist. Insbesondere ist sie nicht dicker als 20 µm, vorzugsweise nicht dicker als 5 µm.

Das Lösungsmittel in der Suspension entweicht nach dem Aufgießen durch die Poren der Elektrode. Auf der Elektrodenoberfläche verbleiben die Feststoffanteile. Die Elektrode mit den darauf befindlichen Feststoffanteilen wird zunächst getrocknet.

Auf diese beschichtete Elektrode wird verfahrensgemäß eine weitere, als Elektrolyt fungierende Schicht wie folgt aufgebracht.

Es wird eine weitere Suspension auf die Elektrode mit der (Zwischen-)Schicht aufgegossen. Die Feststoffanteile in der zweiten Suspension sind so gewählt, daß nach der Sinterung die gewünschte gasdichte Elektrolytschicht vorliegt. Sinterung bewirkt eine Materialverdichtung durch Erhitzen.

Die vorgenannte weitere Suspension enthält beispielsweise $ZrO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (YZS).

Es entsteht eine gasdichte Schicht auf dem Substrat. Diese Schicht kann als Elektrolytschicht in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle fungieren.

Zur Herstellung einer Elektrolytschicht können sämtliche aus DE 44 37 105 sowie aus DE 1 95 20 458 bekannten Suspensionen verwendet.

15 Die mechanische Festigkeit der getrockneten Schicht kann in einer Ausführungsform des Verfahrens vorteilhaft gesteigert werden, indem die Elektrode mit den darauf befindlichen, getrockneten Feststoffanteilen anschließend kalziniert wird. Unter Kalzinierung ist eine Erhitzung zu verstehen, die flüchtige Stoffe entweichen läßt, die aber noch keine Materialverdichtung zur Folge hat.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird auf eine Anode eine Suspension aufgegossen, die außer YZS noch Anteile an NiO enthält. Es entsteht so eine poröse Schicht, die verhältnismäßig kleine Poren aufweist im Verhältnis zu Porengrößen, die typischerweise Anoden in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle aufweisen. Wird NiO zu Ni in dieser Schicht reduziert, so entstehen weitere Poren. Eine derart hergestellte Schicht kann beispielsweise als dünne, katalytisch wirkende Funktionsschicht einer Anode fungieren. Diese enthält dann z. B. 60 Vol% YSZ- und 40 Vol% Ni-Anteile.

25 35 Vorteilhaft weist die Suspension zur Herstellung der Elektrolytschicht Feststoffanteile auf, deren Durchmesser so bemessen sind, daß hierdurch die Poren der obersten porösen Schicht auf der Elektrode zugesetzt, d. h. verstopt werden (Grobanteile). Hierdurch wird be-

40 45 wirk, daß einerseits Feststoffanteile in der Suspension, die im Durchmesser kleiner als der Durchmesser der Poren des Substrates (hier: Elektrode mit darauf befindlicher Zwischenschicht) sind, nach der Zersetzung der Poren nicht durch das Substrat hindurchfließen und so ungenutzt bleiben. Andererseits wird so eine "Verzahnung" zwischen Substrat und Schicht erzielt, da ein Teil der Partikel in die Poren des Substrates eindringen. Die Verzahnung bewirkt vorteilhaft eine mechanisch außergewöhnlich stabile Verbindung zwischen Elektrode und Schicht. Die stabile Verbindung ist z. B. dann von besonderem Vorteil, wenn die Elektrode-Elektrolyt-Einheit stark schwankenden Temperaturen ausgesetzt wird, so daß die Verbindung thermisch bedingten Spannungen gewachsen sein muß. Solche thermisch bedingten Spannungen treten beispielsweise in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle auf.

50 55 Im optimalen Fall enthält die weitere Suspension zu diesem Zweck grobkörnige Feststoffanteile, deren maximaler Durchmesser gleich dem Durchmesser der minimalen Porengröße in der obersten Schicht des Substrates ist. Es wird dann eine besonders gute Verzahnung und damit eine besonders gute mechanische Verbindung zwischen Elektrolytschicht und Elektrode erzielt. Die Feinanteile mit geringen Durchmessern sind erwünscht, da damit ein gutes Sinterverhalten verbunden ist. Der Durchmesser der Feinanteile sollte jedoch mindestens 0,3 µm betragen.

60 65 Vorteilhaft wird der Anteil der Grobanteile in der

Suspension zur Herstellung der Elektrolytschicht minimiert. Das heißt, er ist so groß gewählt, daß lediglich dem Zweck entsprechend die Poren der Elektrode zugesetzt werden. Eine aus den grobkörnigen Anteilen bestehende Schicht herzustellen, ist nicht Zweck dieser Maßnahme. 3 bis 10% Grobanteile haben sich — je nach Elektrode — als ausreichend herausgestellt, um die Poren zuzusetzen.

Die Porosität einer Elektrode liegt typischerweise in der Größenordnung 45–48%. Die Porengröße in der Elektrode liegt typischerweise bei durchschnittlich 2–5 µm. Die Porengröße der verfahrensgemäß hergestellten Elektrodenzwischenschicht ist dann kleiner als 1–2,5 µm. Der Durchmesser der grobkörnigen Feststoffanteile sollte daher in diesem Fall wenigstens 1 µm betragen.

Vorteilhaft ist der Durchmesser der feinkörnigen Feststoffanteile in der vorgenannten Suspension zumindest 5-fach, insbesondere 8 bis 12-fach kleiner als die grobkörnigen Feststoffanteile, die der Zusetzung der Poren dienen (Feinanteile).

Die Feinanteile sind insbesondere wenigstens 10-fach kleiner als die grobkörnigen Anteile in der weiteren Suspension.

Die Grobanteile sinken zunächst im Verhältnis zu den Feinanteilen beschleunigt nach unten. Sie setzen die Poren zu. Anschließend scheiden sich hierauf die Feinanteile ab.

Feinanteile sind erwünscht, da diese ein besseres Sinterungsverhalten als grobkörnige Anteile zeigen. Es hat sich gezeigt, daß so geeignete Elektroden-Elektrolytschicht-Einheiten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen problemlos herstellbar sind.

Vorteilhaft wird ferner nach Auftragen einer Suspension auf der Seite der Elektrode, die nicht beschichtet wird, ein Vakuum erzeugt. Auf diese Weise wird das in den Suspensionen vorhandene Lösungsmittel vollständig während eines Beschichtungsvorgangs abgesaugt. Auf der Elektrode scheiden sich so nur noch die Partikel schichtförmig ab, die in der Suspension enthalten waren. Darüber hinaus wird so eine gute Anbindung der Partikel an die Elektrode sichergestellt.

Gemäß Vorrichtungsanspruch ist eine Elektrodenzwischenschicht zwischen Elektrode und Elektrolytschicht vorgesehen. Diese Zwischenschicht weist eine Porengröße auf, die um einen Faktor zwei und mehr kleiner ist als die Porengröße des Elektrodensubstrates. Insbesondere sind Porengrößen von Vorteil, die um einen Faktor fünf (vorzugsweise um einen Faktor zehn) und mehr kleiner sind als die Porengrößen des Elektrodensubstrates. Die Elektrodenzwischenschicht grenzt unmittelbar an die Elektrode an.

Zur Vermeidung thermischer Spannungen bestehen Elektrode und vorgenannte Elektrodenzwischenschicht vorzugsweise aus dem gleichen Material. Die Elektrodenzwischenschicht kann jedoch aus einem anderen Elektrodenmaterial als die Elektrode selber bestehen.

Zwischen Elektrodenzwischenschicht (erste Funktionsschicht) und Elektrolytschicht kann noch eine weitere dünne Funktionsschicht vorgesehen sein.

Durch die anspruchsgemäße Zwischenschicht entsteht an der Elektrodenoberfläche eine "glattere" Oberfläche im Vergleich zum genannten Stand der Technik. Die Aufbringung einer Elektrolytschicht auf dieser glatten Oberfläche ist in verbesserter Weise möglich als die Aufbringung auf einer Elektrode ohne Zwischenschicht. Auf die Zwischenschicht aufgetragene (Elektrolyt-)Schichten sind gleichmäßiger bezüglich ihrer Dicke,

und es wird eine größere Gasdichtigkeit von Elektrolytschichten erzielt. Im Vergleich zum genannten Stand der Technik kann eine um den Faktor 10 verbesserte Gasdichtigkeit bewirkt werden.

Aufgrund der geringeren Porengröße in der Elektrodenzwischenschicht liegt bei in etwa gleicher Porosität von Elektrode und Elektrodenzwischenschicht eine vergrößerte 3-Phasen-Grenze im Vergleich zum genannten Stand der Technik vor. Die Reaktivität in einer Brennstoffzelle wird so verbessert. Die verbesserte Reaktivität führt zu größeren Stromdichten. Im Vergleich zum genannten Stand der Technik lassen sich Stromdichten erzielen, die um einen Faktor 3 bis 4 größer sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Metallanteil in der Zwischenschicht geringfügig verringert (bis zu 5%), wenn die Elektrode als Anode fungiert.

Durch die geringfügige Verringerung des Metallanteils wird der Ausdehnungskoeffizient des Elektrodensubstrates an seiner Oberfläche an den Ausdehnungskoeffizienten der Elektrolytschicht angeglichen. Zerstörend wirkende Spannungen aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden so vermieden. Die Haltbarkeit der Elektroden/Elektrolytschicht-Einheit wird so gesteigert.

Ausführungsbeispiel

Für die Beschichtung eines porösen Anodensubstrats, bestehend aus 8YSZ/NiO, wurde zunächst eine 8YSZ-Suspension wie folgt hergestellt.

YSZ-Pulver wurde kalziniert, indem handelsübliches YSZ-Pulver im Al₂O₃-Tiegel auf 1200°C für drei Stunden erhitzt wurde. Danach wurde das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt.

200 g des kalzinierten YSZ-Pulvers, 600 g (765 ml) Ethanol absolut (also wasserfrei), 600 g aus TZ-3Y bestehende Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser, 600 g aus TZ-3Y bestehende Mahlkugeln mit 5 mm Durchmesser wurden in eine 1 l PE-Weithalsflasche eingewogen und für 48 Stunden auf der Rollenbank gemahlen. Anschließend wurde 3,9–4,0 g Polyethylenimin-(PEI)-Lösung in die Weithalsflasche hinzugegeben. 40 Stunden lang wurde die Mischung zwecks Sedimentation stehen gelassen. Der nicht dispergierte Feststoffanteil setzte sich in dieser Zeit ab.

Zu dieser Suspension wurden 53 Gew.% NiO (100 g NiO von der Fa. Baker, das in 250 ml Ethanol und 2 g PEI 120 Stunden gemahlen wurde) zugemischt.

Für eine 1 µm-Zwischenschicht auf einem 100 × 100 mm² großen Anodensubstrat wurden von dieser Suspension 4,2 ml mit Ethanol auf 20 ml verdünnt. Die Beschichtung des porösen Anodensubstrats erfolgte nach dem aus der deutschen Patentanmeldung mit dem amt. Aktenzeichen 196 09 418.6 beschrieben Beschichtungsverfahren: Die Suspension wurde aufgegossen und das Lösungsmittel durch die Anode hindurch abgesaugt. Die so aufgebrachte pulverförmige Schicht wurde bei Raumtemperatur an Luft getrocknet und dann 3 Stunden bei 1000°C kalziniert. Anschließend wurde eine 17 µm dicke Elektrolytschicht in analoger Weise aufgebracht, bei Raumtemperatur an Luft getrocknet und die beschichtete Substratplatte 3 Stunden lang bei 1400°C gesintert.

Zur Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Substrat mit einer 4 µm dicken Anodenzwischenschicht bei 1400°C fünf Stunden gesintert und anschließend bei 900°C in Ar/4% H₂ vollständig reduziert. Die Messung

der Leitfähigkeit ergab gleiche Widerstände wie bei einer reduzierten Anode ohne Zwischenschicht.

Anschlüsse der reduzierten Substrate mit Zwischenschicht zeigten im Bereich der Zwischenschicht wesentlich kleinere Körner und kleinere Poren (um einen Faktor 8 bis 10 kleiner) im Vergleich zur Elektrode. 5

Die Gaspermeabilität der mit Zwischenschichten versehenen reduzierten Anoden war mit $0,050 \text{ cm}^2/\text{min cm WS}$ (WS: Wassersäule) gegenüber unbeschichteten und reduzierten Anoden (mit $0,053 \text{ cm}^2/\text{min cm WS}$) nur geringfügig verringert, d. h. die Zeit, in der 1 l Luft bei einer Druckdifferenz von 100 mm Wassersäule durch gleiche Volumina beschichteter bzw. unbeschichteter Anoden strömte, erhöhte sich von etwa 2 Stunden auf etwa 2,5 Stunden. Folglich wird das Strömungsverhalten 10 in einer Brennstoffzelle durch die dünne Zwischenschicht praktisch nicht beeinträchtigt.

Die Beschichtbarkeit der Substrate mit Zwischenschicht erwies sich als wesentlich besser als ohne diese Zwischenschicht. Ungleichmäßig dicke Elektrolytschichten, wie sie bei der Beschichtung von unbehandelten Anodensubstraten gelegentlich auftreten, wurden bei der Beschichtung von Substraten mit Zwischenschicht in keinem Fall beobachtet. 20

Die Leckrate der bei 1400°C gesinterten Elektrolytschichten wurde durch die Aufbringung der Anodenzwischenschicht um etwa eine Größenordnung verringert. 25

Die elektrochemischen Eigenschaften von Brennstoffzellen mit Anodenzwischenschichten wurden an so genannten "Shortstacks" aus solchen Zellen untersucht. Ein Shortstack besteht aus zwei Einzelzellen (Anode/Elektrolyt/Kathode), einer metallischen bipolaren Platte ($\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$) und zwei Endplatten aus derselben Legierung. Der Betrieb von zwei derartigen Shortstacks 30 ergab bei 950°C und einer Zellspannung von 700 mV Stromdichten von 870 mA/cm^2 beim ersten Shortstack und sogar $1,2 \text{ A/cm}^2$ beim zweiten Shortstack. Diese erreichten Stromdichten lagen um einen Faktor 3 bis 4 über den bei gleichen Versuchsbedingungen erreichbaren Werten, bei denen Anoden ohne Zwischenschichten verwendet wurden. 40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer dünnen Elektrolytschicht auf einer porösen Elektrode mit den Schritten

- Aufgießen einer Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrodenmaterial bestehen, auf 50 die Elektrode,
- Trocknung der Elektrode mit der aufgegossenen Suspension,
- der Durchmesser der Feststoffanteile in der Suspension ist dabei so gewählt worden, daß 55 die nach Sinterung auf der Elektrode entstandene Schicht eine mittlere Porengröße aufweist, die um mindestens einen Faktor zwei kleiner ist als die mittlere Porengröße bei der Elektrode,
- Aufgießen einer weiteren Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrolytmaterial bestehen, auf die Elektrode, 60
- Trocknung und Sinterung der Elektrode mit der aufgegossenen weiteren Suspension.

2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem der Feststoffanteil in der Suspension zur Herstellung der Zwischenschicht im Verhältnis zur

Elektrodoberfläche so gewählt ist, daß hierdurch Schichtdicken von 1 bis $20 \mu\text{m}$ — insbesondere bis $5 \mu\text{m}$ — hergestellt werden.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die getrocknete, aus Elektrodenmaterial bestehende Schicht kalziniert wird.

4. Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit für Brennstoffzellen mit einer porösen Elektrode, mit einer an die Elektrode angrenzenden porösen Zwischenschicht, die aus Elektrodenmaterial besteht und die einen zumindest zweifach kleineren mittleren Poren durchmesser im Vergleich zum mittleren Poren durchmesser in der Elektrode aufweist und die sich zwischen Elektrode und Elektrolytschicht befindet.

5. Elektrode/Elektrolytschicht-Einheit nach vorhergehendem Anspruch mit einer porösen Zwischenschicht von 1 bis $50 \mu\text{m}$ Dicke.